

10.09.2004

JP04/13574

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

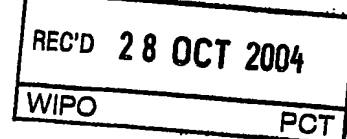
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 2月 5日  
Date of Application:

出願番号 特願2004-029990  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2004-029990]

出願人 太陽化学株式会社  
Applicant(s):

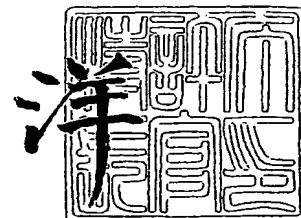


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P040205-09  
【提出日】 平成16年 2月 5日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 太陽化学株式会社内  
    【氏名】 寺本 華奈江  
【発明者】  
    【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 太陽化学株式会社内  
    【氏名】 北畑 幸一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 太陽化学株式会社内  
    【氏名】 柳 正明  
【発明者】  
    【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 太陽化学株式会社内  
    【氏名】 南部 宏暢  
【発明者】  
    【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 太陽化学株式会社内  
    【氏名】 山崎 義樹  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000204181  
    【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号  
    【氏名又は名称】 太陽化学株式会社  
    【代表者】 山崎 長宏  
    【電話番号】 0593(47)5413  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 055594  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

多孔質シリカを含有することを特徴とする温熱剤用組成物。

**【請求項 2】**

多孔質シリカの平均細孔径が 0.8 ～ 20 nm であることを特徴とする請求項 1 記載の温熱剤用組成物。

**【請求項 3】**

多孔質シリカの平均粒子径が 50 nm ～ 100  $\mu$ m であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の温熱剤用組成物

**【請求項 4】**

多孔質シリカを含む多孔質シリカに温熱性物質を担持させたことを特徴とする請求項 1 ～ 3 いずれか記載の温熱剤用組成物。

**【請求項 5】**

温熱性物質が唐辛子エキスであることを特徴とする請求項 1 ～ 4 いずれか記載の温熱剤用組成物。

**【請求項 6】**

請求項 1 ～ 5 いずれか記載の温熱剤用組成物を含有する温熱剤。

【書類名】明細書

【発明の名称】温熱剤用組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、多孔質シリカに担持させた温熱性物質が微量ずつ放出されるため、長時間温熱感が持続するとともに、温熱性物質による肌への刺激も抑制できる新規な温熱剤に関するものである。

【背景技術】

【0002】

温熱剤は、肩凝り、関節痛、腰痛、筋肉痛、筋肉疲労、打撲、捻挫、霜焼け等に際して患部に貼付して用いられる不織布等の支持体と含水ポリマーゲルからなる保水層を有す温熱ゲルシートや、手足や肩が冷たくなる冷え性の場合には血行促進剤（ジェル、クリーム、軟膏）等が市販されている。冷え性用の手袋や靴下等も市販されている。

【0003】

このような温熱剤には、通常血行促進剤として唐辛子エキス、ショウキョウエキス、シヨウガオイル、カプサイシン、ノニル酸バニリルアミド、バニリルアルコールアルキルエーテル（アルキル基の炭素数が3～6）、カンフル、ニコチン酸アミド、等が使用されている。これらは非常に刺激が強い為、脂肪酸エステル等を含有する組成物として低刺激化することが提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

しかし、これら従来の提案は、ある程度その目標を達成しているが、その効果は必ずしも満足されるものではなかった。

【0004】

【特許文献1】特開2001-19608号公報（第1-13頁）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、肌への刺激が少なく、温熱効果及びその持続性に優れた温熱剤用組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、鋭意検討の結果、血行促進剤等の温熱性物質を多孔質シリカに担持せしめることで肌への刺激が少なく、温熱効果及びその持続性に優れた温熱剤用組成物が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、多孔質シリカに血行促進剤等の温熱性物質を担持することで、温熱性物質による肌への刺激が緩やかに発現し、肌にやさしい温熱効果が長時間維持される温熱剤用組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明における温熱剤とは、医薬・医薬部外品としては、例えば、貼付剤、パップ剤、プラスター剤、軟膏剤、硬膏剤、坐剤、クリーム剤、リニメント剤、外用液剤、ローション剤、エアゾール剤、トローチ剤、チュアブル錠、練歯磨、口中洗浄剤等が挙げられる。化粧品としては、例えば、化粧パウダー、パック剤、リップクリーム、コロン等が挙げられる。

中でも、持続性が最も望まれる医薬品、医薬部外品、化粧品、衛生雑貨等の貼付剤、パップ剤、パック剤、炎症時の温熱ゲルシート、湿布剤、電気治療器の導電性パッド等のゲル状、ジェル状、ゾル状又は軟膏状の組成物が好ましく、皮膚外用剤が更に好ましい。

皮膚外用剤としては、肩凝りや腰痛時の温湿布や、指先等の血行促進用のハンドクリーム等が挙げられ、温湿布が最も好ましい。

## 【0009】

本発明における多孔質シリカにおける細孔の平均細孔径は、特に限定するものではないが、0.8 nm未満であると、多孔質シリカへの血行促進剤等の温熱性物質の担持量が十分でなく、20 nmを超えると、多孔質シリカへの温熱性物質の担持の持続性が十分でなくなる場合がある。したがって、上記観点から、本発明における細孔の平均細孔径は、0.8~20 nmが好ましく、更に好ましくは1.0~10 nmであり、最も好ましくは2~5 nmである。

## 【0010】

多孔質シリカの細孔の形状は、特に限定するものではないが、六方構造を形成していることが好ましい。

多孔質シリカの細孔容積は、特に限定するものではないが、多孔質シリカへの温熱性物質の担持量の観点から、0.1~3.0 cm<sup>3</sup>/gが好ましく、0.2~2.0 cm<sup>3</sup>/gがより好ましい。

## 【0011】

多孔質シリカの比表面積は、特に限定するものではないが、多孔質シリカへの温熱性物質の担持の観点から、400~1500 m<sup>2</sup>/gが好ましく、600~1200 m<sup>2</sup>/gがより好ましい。

## 【0012】

多孔質シリカの平均粒子径は、特に限定されるものではないが、好ましくは50 nm~100 μm、更に好ましくは50 nm~10 μmであり、更に好ましくは50 nm~500 nmであり、最も好ましくは50 nm~300 nmである。

## 【0013】

本発明における細孔の形状はX線回折等により確認することができ、平均粒子径はレーザー回折法又は、動的光散乱法により測定することができる。また、平均細孔径及び、比表面積、細孔容積は公知のBET法による窒素吸着等温線等から求めることができる。

## 【0014】

本発明における多孔質シリカとは、特に限定されるものではないが、例えば有機物を鋳型として合成されるメソポーラスシリカやその類縁化合物、又はシリカやシリカゲル、アルミノシリケートからなるゼオライト等が挙げられる。

## 【0015】

本発明における多孔質シリカの製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、無機原料を有機原料と混合し、反応させることにより、有機物を鋳型としてそのまわりに無機物の骨格が形成された有機物と無機物の複合体を形成させた後、得られた複合体から、有機物を除去する方法が挙げられる。

## 【0016】

有機原料と無機原料の混合法は、特に限定されるものではないが、無機原料に重量比で2倍以上のイオン交換水を添加後、40℃~80℃で1時間以上攪拌した後に、有機原料を添加することが好ましい。

## 【0017】

有機原料と無機原料との混合比は特に限定されるものではないが、有機原料：無機原料の比は好ましくは重量比で1：0.1~1：5、更に好ましくは1：0.1~1：3である。

## 【0018】

有機原料と無機原料を反応させる際のpH条件は特に限定されるものではないが、好ましくはpH11以上で1時間以上攪拌し、pHを8.0~9.0とした後、1時間以上混合反応させることが好ましい。

## 【0019】

無機原料は、珪素を含有する物質であれば特に限定されない。珪素を含有する物質としては、例えば、層状珪酸塩、非層状珪酸塩等の珪酸塩を含む物質及び珪酸塩以外の珪素を含有する物質が挙げられる。層状珪酸塩としては、カネマイト(NaHSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·3H

2 O)、ジ珪酸ナトリウム結晶 ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ )、マカタイト ( $\text{NaHSi}_4\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、アイラアイト ( $\text{NaHSi}_8\text{O}_{17} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ )、マガディアイト ( $\text{Na}_2\text{HSi}_{14}\text{O}_{29} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ )、ケニヤアイト ( $\text{Na}_2\text{HSi}_{20}\text{O}_{41} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ) 等が挙げられ、非層状珪酸塩としては、水ガラス (珪酸ソーダ)、ガラス、無定形珪酸ナトリウム、テトラエトキシシラン (TEOS)、テトラメチルアンモニウム (TMA) シリケート、テトラエチルオルトシリケート等のシリコンアルコキシド等が挙げられる。また、珪酸塩以外の珪素を含有する物質としては、シリカ、シリカ酸化物、シリカー金属複合酸化物、シリカと金属酸化物等が挙げられ、例示した珪素を含有する物質は、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

#### 【0020】

有機原料としては、陽イオン性、陰イオン性、両性、非イオン性の界面活性剤、高分子ポリマ等が挙げられ、これは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

#### 【0021】

陽イオン性界面活性剤としては、第1級アミン塩、第2級アミン塩、第3級アミン塩、第4級アンモニウム塩等が挙げられ、これらの中では第4級アンモニウム塩が好ましい。アミン塩は、アルカリ性域では分散性が不良のため、合成条件が酸性域でのみ使用されるが、第4級アンモニウム塩は、合成条件が酸性、アルカリ性のいずれの場合にも使用することができる。

第4級アンモニウム塩としては、オクチルトリメチルアンモニウムクロリド、オクチルトリメチルアンモニウムプロミド、オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、デシルトリメチルアンモニウムクロリド、デシルトリメチルアンモニウムプロミド、デシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ドデシルトリメチルアンモニウムプロミド、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムプロミド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、オクタデシルトリメチルアンモニウムプロミド、オクタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロリド、ベヘニルトリメチルアンモニウムプロミド、ベヘニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラデシルトリメチルアンモニウムクロリド、テトラデシルトリメチルアンモニウムプロミド、テトラデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムプロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル (炭素数8~22) トリメチルアンモニウム塩が好ましい。

#### 【0022】

陰イオン性界面活性剤としては、カルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩等が挙げられ、なかでも、セッケン、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩、硫酸化油、硫酸化脂肪酸エステル、硫酸化オレフィン、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩及び高級アルコールリン酸エステル塩等が好ましく、これは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

#### 【0023】

両性界面活性剤としては、ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタイン等が好ましく、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

#### 【0024】

非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン2級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン酸誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等のエーテル型のものや、ポリオキシエチレンアルキルアミン等の含窒素型のものが好ましく、これは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

## 【0025】

無機原料として、層状珪酸塩以外の珪素を含有する物質、例えばシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 等の酸化珪素を使用する場合は、カネマイト等の層状シリケートをまず形成し、この層間に有機物による鑄型を挿入し、鑄型が存在しない層間をシリケート分子で繋ぎ、その後有機物による鑄型を除去して細孔を形成することができる。また、水ガラス等の非層状珪酸塩を使用する場合は、鑄型の周囲にシリケートモノマーを集合させ、重合してシリカを形成し、次に鑄型を取り除いて細孔を形成することができる。

## 【0026】

一方、有機材料として界面活性剤を使用し、界面活性剤を鑄型として細孔を形成する場合は、鑄型としてミセルを利用することができる。また、界面活性剤のアルキル鎖長をコントロールすることにより、鑄型の径を変化させ、形成する細孔の径を制御することができる。さらに、界面活性剤と共にトリメチルベンゼン、トリプロピルベンゼン等の比較的低疎水性の分子を添加することにより、ミセルが膨張し、更に大きな細孔の形成が可能となる。これらの方法を利用することにより、最適な大きさの細孔が形成できる。

## 【0027】

無機原料と有機原料を混合する場合、適当な溶媒を用いても良い。溶媒としては、特に限定されるものではないが、水、アルコール等が挙げられる。

## 【0028】

有機物と無機物の複合体から有機物を除去する方法としては、複合体を濾取し、水等により洗浄、乾燥した後、 $400^\circ\text{C}$ ～ $600^\circ\text{C}$ で焼成する方法や、有機溶媒等により抽出する方法が挙げられる。

## 【0029】

本発明における多孔質物質は、アミノ基含有珪素化合物を結合担持させることが好ましい。

## 【0030】

アミノ基含有珪素化合物としては、特に限定するものではないが、1個以上のアミノ基と、多孔質物質表面の水酸基との結合に供される1個の結合官能基とを備えたもの、例えば(3-アミノプロピル)メチルエトキシシランの他、2個以上のアミノ基を備えるBis(3-アミノプロピル)メチルエトキシシランやTris(3-アミノプロピル)エトキシシラン等が用いられる。

アミノ基含有珪素化合物の結合担持方法としては特に限定されるものではないが、例えば、水等に分散混合し、担持させ、更に必要に応じて乾燥すれば良い。

## 【0031】

本発明において、温熱剤の製造方法は、その剤形により、通常用いられる方法で良く、多孔質シリカ又は温熱性物質担持多孔質シリカの添加・配合時期及び方法についても特に限定するものではない。

## 【0032】

例えば、貼付剤の場合、通常用いられる、樹脂類、可塑剤、ゲル化剤、油脂類、水等から適宜選択された1種又は2種以上を含有した基材に、血行促進剤等の温熱性物質を担持せしめた多孔質シリカを添加し分散させて製造することができる。また、更に、織布や不織布等でできた支持体に塗布し、必要によりポリエチレンフィルム等のフェイシングを被覆することによって得ることができる。

ここで、樹脂類としては、例えば、ロジン系樹脂、ポリテルペン樹脂、クマロン-インデン樹脂、石油系樹脂、テルペンフェノール樹脂等の粘着付与剤が適宜選択して使用でき、可塑剤としては、例えば、液状ポリブテン、鉱油、ラノリン、液状ポリイソプレン、液状ポリアクリレート、ラテックス等が適宜選択して使用できる。ゲル化剤としては、例えば、寒天、CMCセルロース、ゼラチン、ファーセララン、アルギン酸ナトリウム、ペクチン、グアガム、タマリンドガム、ローカストビーンガム、キサンタンガム、カラギナン、大豆多糖類、その他無機ゲルや無機ゾル、無機塩等が適宜選択して使用できる。

## 【0033】

本発明において、多孔質シリカに担持させる血行促進剤等の温熱性物質としては、唐辛子エキス、カプサイシン、その同族体及びそれらの誘導体、ショウキョウエキス、ショウガオール、ノニル酸バニリルアミド、カンフル、ニコチン酸ベンジル、ニコチン酸アミド、サリチル酸メチル、香料及び香辛料類又はその誘導体もしくはそれらを含む組成物、木材から得られる精油や、その他の機能性物質から選ばれる1種又は2種以上を同時に含んでも良い。

香料及び香辛料類としては、例えば、オレンジ油、レモン油、グレープフルーツ油、ライム油、タンジェリン油、ラベンダー油、マンダリン油及びベルガモット油等柑橘精油類、セージ、ローズマリー、シソ、バジル、ショウガ、わさび等のスパイスオイル又はこれらを溶媒抽出して得られるオレオレジン類やコーヒーオイル、ローストナッツオイル類、ゴマオイル等の芳香性植物油、バニリン、マルトール、リナロール、グラニオール、シトラール、リモネン等の天然又は合成香料化合物が挙げられる。木材から得られる精油としてはヒバ精油、ヒノキ精油、スギ精油、マツ精油等が挙げられる。これらの中から適宜選択し単独もしくは複数組み合わせる用いることができる。

効果の点より、唐辛子エキスが好ましく、単独もしくは、唐辛子エキスを含む複数を組み合わせる用いることができる。

#### 【0034】

本発明において、多孔質シリカに血行促進剤等の温熱性物質を担持させる方法は、特に限定するものではなく、例えば、多孔質シリカと適当な溶媒に溶解した温熱性物質を混合し、又は混合した後に必要があれば乾燥処理することにより得ることができる。

なお、ここでいう混合とはミキサーやニーダー等通常用いられる混合機を適宜選択し、均質に混合することを指し、混合条件は含有される組成物の混合比及び量等によって適宜設定される。

#### 【0035】

多孔質シリカと血行促進剤等の温熱性物質の混合比は、特に制限はないが、好ましくは多孔質シリカ100重量部（固形物換算）に対して血行促進剤等の温熱性物質が0.01～50重量部であり、更に好ましくは1～40重量部であり、最も好ましくは20～40重量部である。血行促進剤等の温熱性物質が上記範囲より多い場合には、全量が多孔質シリカに保持されないため、持続性に乏しくなる場合があり、上記範囲より少ない場合は、期待する温熱感等を出すために本発明の血行促進剤等の温熱性物質担持多孔質シリカを多く入れる必要があるため、製剤化が困難になったり、高価になったりするため、現実的でなくなる。

#### 【0036】

ここで得られた温熱性物質担持多孔質シリカの形態は特に限定するものではないが、例えば粉末状、顆粒状、シート状、バルク状、膜状等が挙げられる。

#### 【0037】

本発明における温熱剤用組成物に担持させる物質としては、前記血行促進剤の他に、アミノ安息香酸エチル、アラントイン、イソプロピルメチルフェノール、インドメタシン、ウフェナマート、グリセオフルビン、グリチルリチン酸ニカリウム、グリチルレチン酸、グリチルレチン酸ステアリル、クロタミトン、クロラムフェニコール、クロルヘキシジン、塩酸クロルヘキシジン、ケトプロフェン、ゲンタマイシン、サリチル酸、サリチル酸エチレングリコール、サリチル酸グリコール、サリチル酸ジフェンヒドラミン、シーサップ、ジフェニルイミダゾール、ジフェンヒドラミン、塩酸ジフェンヒドラミン、タンニン酸、タンニン酸ジフェンヒドラミン、チモール、テトラサイクリン、トリコマイシン、トレハロース、ハマメリスエ、ヒアルロン酸ナトリウム、ピオゾール、ピロキシカム、フェルピナク、プフェキサマク、フルオシロンアセトニド、マレイン酸クロルフェニラミン、メチルエフェドリン、ラウリル硫酸ジフェンヒドラミン、リドカイン、塩酸リドカイン、塩化デカリニウム、塩化ベンザルコニウム、塩酸イソチベンジル、塩酸ジブカイン、吉草酸ベタメタゾン、酢酸デキサメタゾン、酢酸トコフェロール、酢酸ヒドロコルチゾン、酪酸ヒドロコルチゾン、吉草酸プレドニゾン、吉草酸酢酸プレドニゾン、酢酸プレドニゾ



ロン、硫酸フラジオマイシン、尿素、アシタバエキス、アマチャエキス、アロエエキス、アロベラエキス、イチョウエキス、ウイキョウエキス、ウーロン茶エキス、ウコンエキス、オウゴンエキス、オウバクエキス、オウレンエキス、オタネニンジンエキス、オトギリソウエキス、オランダカラシエキス、オリザノール、カミツレエキス、カワラヨモギエキス、キダチアロエエキス、キトサンサクシナミド、キナエキス、クチナシエキス、クマザサエキス、クララエキス、ケーブアロエエキス、ゲンチアナエキス、コウジ酸、ゴボウエキス、コメヌカ発酵液、コメ胚芽油、コンフリーエキス、サンザシエキス、ジオウエキス、シコンエキス、シソエキス、シナノキエキス、シャクヤクエキス、シラカバ樹皮エキス、シルクエキス、スイカズラエキス、スギナエキス、セイヨウキズタエキス、セージエキス、ゼニアオイエキス、センブリエキス、ソウハクヒエキス、ダイズエキス、ダイズ発酵エキス、チャエキス、チョウジエキス、デキサメタゾン、トウキエキス、トウキンセンカエキス、ドクダミエキス、ノバラエキス、ヒキオコシエキス、ビワ葉エキス、ブクリョウエキス、ブドウ葉エキス、プラセンタエキス、ペアベリーエキス、ヘチマエキス、ペニバナエキス、ボタンエキス、ホップエキス、マロニエエキス、ムクロジエキス、ムコ多糖、モモ葉エキス、ユーカリ油、ユキノシタエキス、ヨモギエキス、ラクトフェリン、ラベンダーエキス、レイシエキス、レモンエキス、ローズマリーエキス、ローヤルゼリーエキス、ログウッドエキス、ワレモコウエキス、加水分解エラスチン、加水分解コンキオリン、加水分解シルク、加水分解酵母、加水分解酵母エキス、褐藻エキス、甘草エキス、甘草フラボノイド、紫蘇エキス等の鎮痛効果、消炎効果、保湿効果、血行促進効果、美白効果、殺菌・静菌・消毒効果、抗生物質、抗ヒスタミン剤等を有する医薬品や機能性物質、コエンザイムQ<sub>10</sub>等の代謝促進物から選ばれる1種又は2種以上を同時に含んでも良い。

#### 【0038】

使用する界面活性剤は、特に限定するものではないが、一般に使用できるものであれば良く、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、レシチン及び酵素分解レシチン等より選ばれる少なくとも1種を使用することができ、重合度3以上のポリグリセリンを70%以上含むポリグリセリン脂肪酸エステルを少なくとも1種使用することが好ましい。

#### 【0039】

更に本発明の多孔質シリカ又は温熱性物質担持多孔質シリカは必要に応じてアルギン酸ナトリウム、 $\beta$ -グルカン、酵母細胞壁、グアガム及びグアガム酵素分解物等の多糖類、ゼイン、ゼラチン及びカゼイン等のタンパク質、デキストリン等の炭水化物、シリカや第三リン酸カルシウム、卵殻カルシウム、乳清ミネラル及びシェラック樹脂等の素材を適宜配合し、加工することも可能である。

#### 【0040】

本発明の実施にあたって、温熱性物質担持多孔質シリカの添加量は、使用する製品及び目的に応じて適宜選択でき、特に限定する物ではないが、通常、原料100重量部対して0.1~30重量部であり、好ましくは0.5~10重量部である。多孔質シリカ又は温熱性物質担持多孔質シリカの添加量が上記範囲未満では期待される効果が得られない場合があり、上記範囲を超えると高価となるため実質的で無くなる場合や、温熱シート等の場合では粘着力の低下等の問題が生じる場合がある。

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定するものではない。

細孔の形状は全自動X線回折装置(RINT ULTIMA II 理学電機株式会社製)により測定を行った。

平均細孔径、比表面積、吸着容量は公知のBET法による窒素吸着等温線から求めた。

平均粒子径はレーザー回折式粒子径分布測定装置(HELOS & RODOS SYMP ATEC社製)により測定した。

#### 【実施例】

#### 【0041】

## 多孔質シリカの製造例1

日本化学工業株式会社製の1号珪酸ソーダ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.00$ )50gを界面活性剤であるオクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]$ の0.1M溶液1000mlに分散させ、70℃で3時間攪拌しながら加熱した。その後70℃で加熱・攪拌しながら、2Nの塩酸を添加して、分散液のpHをpH8.5に下げた。それから更に70℃で3時間加熱・攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度1000mlのイオン交換水に分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返してから40℃で24時間乾燥した。この試料を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカAを得た。

得られた多孔質シリカは、X線回折により六方構造が形成されていることが確認された。また、平均細孔径は2.7nm、比表面積は941 $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は、1.13 $\text{cm}^3/\text{g}$ であった。

## 【0042】

## 多孔質シリカの製造例2

日本化学工業株式会社製の粉末珪酸ソーダ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.00$ )を700℃で6時間、空气中で焼成し、 $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ の結晶を得た。この結晶50gを500mlのイオン交換水に分散させ、25℃において3時間攪拌した後、濾過により固形分を回収して層状シリケートである湿潤カネマイト50g(乾燥物換算)を得た。

このカネマイトを乾燥することなく、乾燥物換算で50gの湿潤カネマイトを界面活性剤であるオレイル硫酸エステルナトリウムの0.1M溶液1000mlに分散させ、70℃で3時間攪拌しながら加熱した。その後70℃で加熱・攪拌しながら、2Nの塩酸を添加して、分散液のpHをpH8.5に下げた。それから更に70℃で3時間加熱・攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度1000mlのイオン交換水に分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返してから40℃で24時間乾燥した。この試料を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカBを得た。

得られた多孔質シリカは、X線回折により六方構造が形成されていることが確認された。また、平均細孔径は2.9nm、比表面積は932 $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は、1.09 $\text{cm}^3/\text{g}$ であった。

## 【0043】

## 多孔質シリカの製造3

ポリグリセリン脂肪酸エステル2g、イオン交換水15g、2N塩酸60mlを80℃で攪拌し分散させた後、テトラエトキシシラン(TEOS)4.25gを添加し、80℃で12時間攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度1000mlのイオン交換水に分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返してから40℃で24時間乾燥した。この試料を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカCを得た。

得られた多孔質シリカは、X線回折により六方構造が形成されていることが確認された。また、平均細孔径は2.8nm、比表面積は928 $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は、1.02 $\text{cm}^3/\text{g}$ であった。

## 【0044】

## 多孔質シリカの製造4

塩化N,N,N-トリメチル-1-ヘキサデシルアンモニウム29重量%溶液を水酸化物-ハロゲン化物交換樹脂に接触させて調製した水酸化セチルトリメチル(CTMA)溶液100gを、テトラメチルアンモニウム(TMA)シリケート(シリカ10%)水溶液100gに攪拌しながら混合した。遊離水約6重量%と水和結合水約4.5重量%を含み、極限粒子径が約0.02 $\mu\text{m}$ の沈降性水和シリカであるハイシル(HiSil)25gを添加した。得られた混合物を90℃で1日間反応させた。

得られた固体生成物を濾過して回収し、40℃で乾燥させた。次に生成物を540℃の窒素中で1時間、続いて空气中で6時間焼成することにより多孔質シリカDを得た。

得られた多孔質シリカは、X線回折により六方構造が形成されていることが確認された。また、平均細孔径は3.9 nm、比表面積は945 m<sup>2</sup>/g、細孔容積は、1.15 cm<sup>3</sup>/gであった。

#### 【0045】

##### 多孔質シリカの製造5

ポリグリセリン2 g、イオン交換水15 g、2N塩酸60 mlを80℃で攪拌し分散させた後、テトラエトキシシラン (TEOS) 4.25 gを添加し、80℃で12時間攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度1000 mlのイオン交換水に分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返してから40℃で24時間乾燥した。この試料を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカEを得た。

得られた多孔質シリカは、X線回折により六方構造が形成されていることが確認された。また、平均細孔径は2.6 nm、比表面積は913 m<sup>2</sup>/g、細孔容積は、0.99 cm<sup>3</sup>/gであった。

#### 【0046】

##### 温熱性物質担持多孔質シリカの製造例1

エタノール200 gに溶解させた天然唐辛子エキス14 gを上記多孔質シリカの製造例1で得られた多孔質シリカA20 gへ添加・混合した後、ホモミキサーを用いて40℃で30分間攪拌した。その後、ロータリーエバポレーターにて溶媒の濃縮除去を行い、温熱性物質担持多孔質シリカF34 g（水分量：2重量%）を得た。

#### 【0047】

##### 比較品の温熱性物質含有組成物の製造例

エタノール200 gに溶解させた天然唐辛子エキス14 gに市販の微粒二酸化珪素（商品名：カープレックス、シオノギ製薬株式会社製）20 gを添加・混合した後、ホモミキサーを用いて40℃で30分間攪拌した。その後、ロータリーエバポレーターにて溶媒の濃縮除去を行い、温熱性物質含有組成物X34 g（水分量：2重量%）を得た。

#### 【0048】

##### 実施例1. 温熱剤の製造例1

水94 g、エタノール2 g、ゲル化剤製剤（サンカラNo. 2122；太陽化学株式会社製）2 gを85℃にて5分間加熱溶解した後、上記温熱性物質担持多孔質シリカの製造例1で得られた多孔質シリカF3 gを加え攪拌し、成形・温熱し、本願発明の温熱シート100 gを得た。

#### 【0049】

##### 比較例. 比較品の温熱シートの製造

温熱性物質担持多孔質シリカの製造例1で得られた多孔質シリカFの代わりに比較品の血行促進剤含有組成物の製造で得られた温熱性物質含有組成物X又は、比較品の血行促進剤含有組成物の製造で使用した原料微粒二酸化珪素を使用して、同様な方法で比較品の温熱シートを得た。

#### 【0050】

##### 試験例. 温熱シートの比較試験

上記で得られた温熱シートの温熱感の持続性について優秀なパネラー30名（男15名、女15名）にて評価を実施した。

実施例1、2及び比較例で得られた温熱シートを縦3 cm、横3 cmの正方形に切断したものをパネラーの上腕部に貼付し、貼付後から5分毎に温熱感の強いものから10～1の10段階で評価し、30名の平均にて比較試験した。結果は表1に示す通りであった。

また、添付直後の皮膚刺激性についての有無を同時に比較した。

温熱感の強さ

#### 【0051】

【表 1】

使用したシート	刺激性	1 時間	2 時間	3 時間	4 時間	5 時間
本発明品	無し	8.3	8	8.1	7.8	8
比較品	有り	9.2	8.6	7.2	6.4	5.2

## 【0052】

以上の結果から、本発明の温熱性物質担持多孔質シリカを使用した温熱剤は、比較品に比べ、刺激が無く、人体に貼付後、長期間温熱感が持続されることが確認された。

## 【0053】

## 実施例 2. 温熱剤の製造

白色ワセリン 22 g、ステアリルアルコール 18 g、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油 3 g、モノステアリン酸グリセリン 1 g を水浴上で加熱しながら溶解し、攪拌した。次いで、プロピレングリコール 12 g、パラオキシ安息香酸メチル 0.1 g、パラオキシ安息香酸プロピル 0.1 g を加えて攪拌した。これに、実施例 1 で得られた温熱性物質担持多孔質シリカ 2 g、サリチル酸メチル 2 g、エタノール 10 g、精製水 30 g を加えて均質になるまで十分に攪拌し、軟膏状の温熱剤 100 g を得た。

本品を腕に塗布したところ、温熱感が持続し、非常に心地よかった。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0054】

本発明によれば、多孔質シリカに血行促進剤等の温熱性物質を担持することで、温熱性物質による肌への刺激が緩やかに発現し、肌にやさしい温熱効果が長時間維持される温熱剤用組成物を提供することができ、肩凝りや腰痛時の温湿布や、指先等の血行促進用のハンドクリーム等に極めて有用であり、その産業上の利用価値は大である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 温熱剤は、肩凝り、関節痛、腰痛、筋肉痛、筋肉疲労、打撲、捻挫、霜焼け等の際して患部に貼付して用いられる不織布等の支持体と含水ポリマーゲルからなる保水層を有す温熱ゲルシートや、手足や肩が冷たくなる冷え性の場合には血行促進剤（ジェル、クリーム、軟膏）等が市販されている。肌に対する刺激が少なく温熱感の持続性に優れた血行促進剤を含有した温熱剤を提供すること。

【解決手段】 血行促進剤を多孔質シリカに担持せしめ肌に刺激が少なく温熱感の持続性に優れた温熱シートを初めとする温熱剤を提供することができ、極めて有用であり、その産業上の利用価値は大である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 2 9 9 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 2 0 4 1 8 1 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由] 新規登録

住 所 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号

氏 名 太陽化学株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**